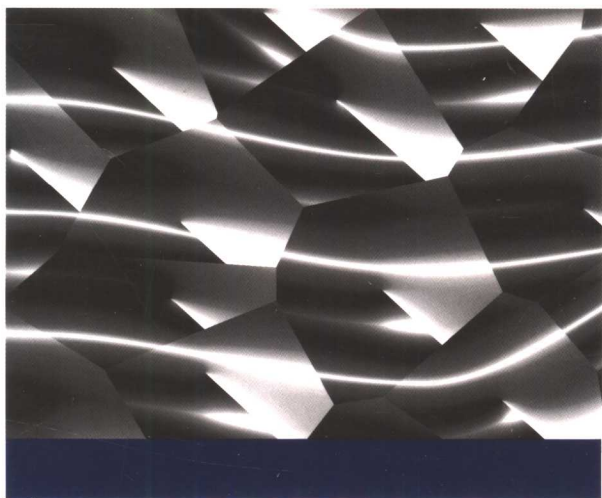


金宗哲 主编

无机抗菌材料 及应用



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

无机抗菌材料及应用

金宗哲 主编



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

无机抗菌材料及应用/金宗哲主编. —北京:化学工业出版社, 2004.6

ISBN 7-5025-5691-5

I. 无… II. 金… III. 无机化合物-抗微生物性-材料 IV. TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 070752 号

无机抗菌材料及应用

金宗哲 主编

责任编辑: 窦 臻

责任校对: 陈 静 战河红

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

中国纺织出版社印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 9 字数 217 千字

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5691-5/TB·47

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

联合国世界卫生组织（WHO）提出，21 世纪全球的主题是“健康与环境”，每个人的生命与健康，60%掌握在自己手中。也就是说，除去遗传学等无法改变的因素外，个体所处的环境对生命与健康起着重要的作用。

空气、水环境与微生物环境质量的好坏是生命健康与否的必要条件，同时也是传染病得以流行的根源。因此在抗菌、杀菌、消毒与疾病防治方面，更深层的研究开发是必要的。由于 CO_2 的增加、地球变暖和大气污染促使细菌繁殖，引起微生物环境的变化，呼吸道疾病和心脏病的人数增加，近年来传染病的感染率和发生率逐步上升。历史上已经多次发生过传染病，如疟疾（一年死亡率达到 8000 万人）、登革热病、黄热病、病毒性肝炎等。WHO 组织 1998 年度统计表明，全球因细菌传染造成的死亡人数每年超 1600 万人以上，从原始的短效消毒产品到高性能环保抗菌产品的开发应用，以前专门用于医疗卫生机制的消毒产品已进入寻常百姓家庭，尤其去年的 SARS 病毒，今年禽流感的肆虐，更让人们养成了良好的卫生习惯，催生了抗菌用品的大市场。

2003 年的“非典”袭击带来的深刻影响使政府和医学界更加重视有关传染病的病毒、药品和治病方面的研究工作，唤起了公众对自身居住环境杀毒、消毒的良好意识。这次事件提醒人们，有必要更好地解决环境与健康的问题。对于北京地区而言，改善在高人口密度情况下的环境，特别是奥运场馆室内的环境质量，使其在各种突发疫情的情况下具有良好的预防措施，这是非常重要的。空气、衣物和家具表面的杀毒消毒是一

个必要的手段，但是由于人们日常使用的消毒剂只能产生短期效应，且其中含有有害人体健康的化学药品，一次性的消毒剂尚不能解决，如公共扶手、门把手等污染频繁的卫生难题。另外，有机抗菌剂制品，通过表面接触和抗菌剂的气化等途径有害健康。因此出现了新一代的抗菌材料，能在材料表面长时间抗菌、杀毒，但对人体是无毒无害的无机抗菌材料。

本书主要介绍无机抗菌材料的研究应用和发展情况，也介绍了一些研究经验并提出今后的研究方向。由于作者的水平和对相关信息的掌握不全面等原因，难免有遗漏和不准确之处，请读者指正并敬请提出宝贵意见，以便修正。

本书共分 13 章，第 1 章、第 11 章由金宗哲编写，第 2 章由梁金生、李毕忠编写，第 3 章由田树霖、金宗哲编写，第 4 章由金宗哲、田树霖编写，第 5 章由周祚万编写，第 6 章由田树霖、蔡惠萍编写，第 7 章由冀之江编写，第 8 章由梁金生、金宗哲编写，第 9 章由金龙赞编写，第 10 章由金宗哲、李景春编写，第 12 章由金宗哲、蔡惠萍编写，第 13 章由王静编写。

无机抗菌材料普及推广，应用于医院、住宅、公共场所，纺织品、以及文具、家具、生活用品等各方面，能为环境的长效消毒、防病和提高人体免疫力等方面做出更大贡献。

金宗哲

2004 年 2 月

于北京

掌握綜合利用天
然氣的最新技術
為祖國社會主義
建設服務

朱德元六三年

1963年朱德委員長視察西南化工
設計研究院時的題詞

内 容 提 要

无机抗菌材料与常用的消毒剂、有机抗菌材料相比,除具有耐久、长效、耐高温等特点之外,更重要的是有利于环境和人体健康。近几年来,被广泛应用于塑料、陶瓷、金属不锈钢等材料,应用实例从圆珠笔、水箱等生活用品到电子路板、电子计算机、建材、纺织等各个领域。

本书介绍了各种无机抗菌材料的国内外发展情况、市场背景、分类、特性、制造方法、用途及应用实例,包括含金属离子的抗菌材料、防霉材料、氧化物抗菌材料,其中还特别介绍最近几年研究开发的新一代无机抗菌材料,包括纳米抗菌材料、液态抗菌剂、晶须和纤维抗菌剂及光催化与协同作用抗菌材料等。

本书适合从事抗菌净化材料的科研、开发、生产、应用的科技、生产及管理人员阅读。

目 录

1 总论	1
1.1 国内外研究开发现状	1
1.2 抗菌材料的必要性	7
1.3 名词及定义	8
1.4 微生物、消毒剂与抗菌材料	13
1.5 微生物、烟尘、消毒与抗菌材料微粒尺寸的相关性	25
1.6 无机抗菌材料的种类、特性及用途	30
1.7 无机抗菌材料的分类及主要内容	32
参考文献	35
2 含金属离子的无机抗菌材料	37
2.1 概述	37
2.2 银及银锌复合抗菌材料	38
2.3 银及银锌复合抗菌材料在塑料方面的应用	49
2.4 载银可溶性玻璃抗菌材料	54
2.5 锌铜复合沸石抗菌材料	59
2.6 稀土复合磷酸盐抗菌材料	63
2.7 稀土复合磷酸盐抗菌材料在陶瓷方面的应用	70
2.8 含金属离子的光催化抗菌防霉陶瓷	75
2.9 含金属离子的无机抗菌材料的抗菌机理	76
参考文献	77
3 无机抗菌防霉材料	79
3.1 概述	79
3.2 抗菌防霉剂的分类	80

3.3	金属离子的抗菌防霉性能	83
3.4	铜银抗菌防霉材料的特性及制备	85
3.5	铜银抗菌防霉材料的性能及应用效果	87
3.6	有机无机复合防霉剂	88
	参考文献	88
4	金属氧化物抗菌材料	90
4.1	概述	90
4.2	ZnO-CaO 抗菌材料	91
4.3	钙系列无机抗菌剂	94
4.4	抗菌砂	100
4.5	羟基磷灰石抗菌材料	101
	参考文献	101
5	氧化锌晶须抗菌材料	102
5.1	概述	102
5.2	氧化锌晶须的特点	102
5.3	氧化锌晶须的制备方法	104
5.4	氧化锌晶须复合抗菌剂	108
5.5	T-ZnOw 复合抗菌剂的特点	112
5.6	T-ZnOw 复合抗菌剂的抗菌效果及安全性	113
5.7	T-ZnOw 复合抗菌剂的抗菌机理	116
5.8	T-ZnOw 复合抗菌剂在制品中的应用	119
	参考文献	122
6	有机-无机复合抗菌材料	124
6.1	概述	124
6.2	含银有机-无机复合抗菌材料	126
6.3	含金属离子的酚醛抗菌剂	128
	参考文献	128
7	光催化抗菌及净化功能材料	129
7.1	概述	129

7.2	光催化原理	130
7.3	光催化抗菌净化机理	139
7.4	光催化抗菌净化材料的应用	143
	参考文献	153
8	光催化协同变价稀土 (或金属) 的抗菌净化功能	
	材料	155
8.1	引言	155
8.2	稀土- TiO_2 光催化抗菌材料的制备方法及表征	156
8.3	稀土对纳米 TiO_2 晶体结构和光吸收性能的影响	157
8.4	稀土对纳米 TiO_2 材料产生活性氧自由基的影响	165
8.5	稀土-纳米 TiO_2 材料的抗菌及空气净化性能	169
8.6	光催化协同变价稀土的抗菌净化材料的作用机理	171
8.7	抗菌、净化及防污机理	172
8.8	稀土激活抗菌材料的应用实例	173
8.9	双灵稀土激活无机抗菌剂	173
	参考文献	178
9	活性炭纤维医用除菌材料	180
9.1	概述	180
9.2	活性炭纤维 (ACF) 的特性及功能	181
9.3	ACF 的制备工艺	188
9.4	ACF 的应用发展前景	190
	参考文献	190
10	纳米金属抗菌材料	191
10.1	概述	191
10.2	纳米尺寸效应	192
10.3	纳米金属粉末的制备	192

10.4	载银纳米抗菌材料	197
10.5	应用实例	200
	参考文献	201
11	抗菌金属材料	202
11.1	概述	202
11.2	抗菌金属的制备方法	202
11.3	含铜的抗菌不锈钢	203
11.4	含银的抗菌不锈钢	206
11.5	抗菌不锈钢抗菌性能评价方法	209
11.6	金属表面的微生物膜	209
	参考文献	211
12	液态无机抗菌剂	212
12.1	概述	212
12.2	含金属离子的液态抗菌剂	213
12.3	“确感灵”抗流感喷液	216
12.4	天然有机抗菌液	218
12.5	纳米光触媒浆液	218
12.6	WXP 复合消毒液	221
	参考文献	224
13	抗菌材料评价方法与标准	225
13.1	抗菌评价的重要性	225
13.2	抗菌评价基本要求	226
13.3	抗菌剂评价内容及方法	231
13.4	抗菌加工制品抗菌性能评价	235
13.5	抗菌加工制品抗真(霉)菌性能评价方法	240
13.6	无机抗菌加工制品对空气中细菌作用评价方法	242
13.7	无机抗菌加工制品抗菌长效评价方法	242
13.8	抗菌评价相关标准	244

参考文献	245
附录 1 抗菌陶瓷制品抗菌性能 (JC/T 897—2002)	247
附录 2 抗菌塑料 抗菌性能试验方法和抗菌效果 (GB/T 2591—2003)	253
附录 3 织物抗菌性能试验方法 (FZ/T 01021—92)	264
附录 4 中国抗菌材料及制品行业协会 (CIAA) 简介	272
附录 5 中国抗菌功能产品标志	274
附录 6 日本抗菌制品的标志	276

1 总 论

1.1 国内外研究开发现状

抗菌剂的使用自古就有，早在四千年前，古埃及就开始利用特殊草药对尸体进行抗菌-防腐处理。两千年前使用辰砂 HgS 作为抗菌防腐剂，使木乃伊保存到现在。第二次世界大战中，德国军队采用含季铵盐的抗菌材料处理军服后，大大降低了受伤后的二次感染率，同时在军马饲料中加入银抗菌材料，防止军马的感染。在我国，抗菌材料的起源则可追溯到古人用的银或铜容器，用这种容器中留存的水不易腐臭。

20 世纪开始，各种抗菌材料包括无机系列、金属元素、氧化物和多种化合物类型的抗菌剂，广泛应用于衣、食、住等方面以控制有害微生物，自 20 世纪 80 年代出现光催化氧化抗菌防臭技术后，陆续有多种抗菌材料产品如纳米 TiO_2 、 ZnO 等应用于纤维制品、木材、涂料、塑料、薄膜、金属、食品、化妆品、电话、计算机、文具、玩具等人们日常接触的领域。

1.1.1 国外的无机抗菌材料

抗菌材料研制和应用最为发达的是日本。日本在 20 世纪 80 年代开始集中研究银系无机抗菌剂及其在各种材料中的应用，很快取得了进展。而 20 世纪 80 年代，O-157 流行和食物中毒事件更是大大促进了日本抗菌剂和抗菌材料的研制和应用。1983 年品川燃料株式会社首先实现了无机抗菌剂的工业化，1984 年钟纺也推出了自己的抗菌剂。直到 1990 年石家硝子加入到抗菌剂生产厂家的行列前。1991~1995 年是日本抗

菌行业发展最快的时期，在这短短的几年中共有 100 多家企业进入了抗菌剂和抗菌材料的生产厂家行列。表 1-1 列出了日本无机抗菌剂的主要生产厂家。

表 1-1 日本无机抗菌剂主要生产厂

工厂名称	商品名称	类 型	备 注
品川燃料	Zeomics	银-沸石	年产 1000t(1998 年)
东亚合成	Novaron	银-磷酸铝有机-无机复合	年产规模 400t(1998 年)
锺纺		银-铝硅酸盐系	
石硝子		银-玻璃系	
松下电气		银络合物 $[\text{AgP}(\text{S}_2\text{O}_3)_q]^-$	主要用于塑料
INAX		银-陶瓷系	用于陶瓷制品
石原产业	ST 系列	TiO_2 系列光催化剂	用于抗菌净化

1994 年日本无机抗菌剂的市场为 100t，1996 年为 250～260t，1997 年为 400t，而 1998 年品川燃料株式会社生产能力就达 1000t。东亚合成株式会社 1998 年生产了 400t 银系纳米抗菌剂。目前品川燃料、锺纺、石硝子及东亚合成等都是世界上规模较大的无机抗菌剂生产企业，年产无机抗菌剂在 1000t 以上。到 1998 年抗菌制品技术协会成立时参加协会的抗菌剂和抗菌材料制造商和用户多达 250 多家，抗菌剂市场年销售额达到 300 亿～350 亿日元，有机抗菌剂占 70% 以上，无机抗菌剂占 20%，天然抗菌剂小于 10%，而所有抗菌制品的生产总额高达 6000 多亿日元。由于制造商的增加，日本市场上抗菌剂的价格下降为 9000 日元/kg。

十年前，利用各种抗菌素材制成的抗菌制品泛滥，掀起一股毫无秩序的“抗菌大潮”，引起社会各界的强烈批评。之后，业界经历了认真的反省。现在的日本抗菌界遵循“在需要之处使用有效的抗菌制品”的原则，从而使得抗菌业得到稳定发展。日本抗菌剂的用途和制品见表 1-2。

表 1-2 日本抗菌剂的用途和制品

分 类	制 品
纤维	袜、睡衣、内衣、浴巾、毛巾、绷带、消毒棉、白大衣、被褥、窗帘、地毯等
家电	洗衣机、吸尘器、冰箱、洗碗机、电热水器、空气清洁机、电饭锅、电话机、电动剃须刀、磁带等
建材	地板、壁纸、瓷砖、铝合金建材、涂料等
住宅设备机器	温水洗净便座、净水器、卫生陶器、浴缸等
厨房用品	海绵、菜刀、砧板、水漏袋、食品保鲜膜、三角水漏、洗菜刷、垃圾筒、饭盒等
浴室、洗手间用品	浴室地垫、清洁用刷子、香波容器等
生活用品	牙刷、剃须刀、染发剂、鞋(鞋垫)、纸巾、口罩、抗菌喷雾剂、首饰(18K 合金)等
文具	圆珠笔、自动铅笔、铅笔、橡皮、磁盘等
玩具	布制玩具等
汽车	方向盘、变速器手柄、空气清洁机、车内装置等
其他	砂场用抗菌剂、银行卡、棺木等

抗菌、防臭纤维制品的日本市场为 10000 亿日元，主要厂商有東洋紡（株）、日清紡（株）、鐘紡（株）、旭化成工業（株）、東レ（株）等；抗菌、防臭纤维的市场 1000 亿日元，主要制品是：医疗系统为主，向妇女、幼儿用衣料，床上用品、缝制品和内衣等逐步扩大，从抗菌用品开始，现在发展到防臭与健康方面。对人体皮肤的安全性较好，且洗涤性，卫生效果较好，现在可达到洗涤百次之后，仍具有抗菌效果。

爱 Tech（株），生产含银离子抹布和毛巾，涂银 3% 的纤维作为横系，价格 1200 日元一条。抗菌毛巾年度售 10 万件，约 2 亿日元。

美容用品和卫生纸、化妆品、牙刷、粉扑、化妆纸等，主要厂商有：MEROS 化学（株）、箔（株）等公司。主要用天然抗菌剂或有机抗菌剂，作用效果的时间为 15s 左右，大肠

菌、绿脓菌、黄色镰刀球状菌、MRSA；无机抗菌剂主要用在妇女用卫生纸，日本的市场为每年 10 亿日元。

随着日本抗菌材料研制和生产的发展和普及，各种抗菌制品大量涌入市场。为了规范市场，促进抗菌行业的健康发展，日本于 1993 年成立了“银等无机系列抗菌剂研究会”，成员主要为制造和使用无机系列抗菌剂的厂家。1998 年 6 月，吸收了更多的生产和应用抗菌剂厂家及相关专家学者，日本正式成立了“抗菌制品技术协会”，50 多个企业参加。该协会以保护消费者利益为宗旨，制定了相关的产品标准和测试标准，以保证抗菌制品的使用安全性，1998 年 7~12 月，由日本通产产业省主办，由有关专家、消费者代表、抗菌相关产业团体代表和抗菌制品技术协会代表共同参与举办了“生活关联新功能制品研讨会”，会议讨论总结了“抗菌制品基准”，并以此为基础，制定了系列抗菌材料行业标准，并设立了 SIAA 标识。从 2001 年起，日本开始实施“日本抗菌制品标准 [JIS Z 2801 抗菌制品抗菌性能测试方法和抗菌性能判定标准及 JNLA 制度(实验所认定制度)]”。

欧美在抗菌材料的开发和应用的进程中比日本落后。有资料推测，以 2001 年为准，如果日本抗菌材料用量为 100，则欧洲为 5，美国为 1，而我国仅为 0.1~1。欧美使用的主要是有机抗菌剂，其中又以使用 Ciba Special 的 Irgasan-300 为主。由于有机抗菌剂相对耐热性能较差，Irgasan-300 以前只用于 PE 等加工温度较低的塑料和其他加工温度不高的材料中，如制备抗菌菜板等。近年来，Ciba 公司也开始重视 Irgasan-300 在其他塑料中的应用，将 Irgasan-300 更改牌号为 Irgasan-PA，作为在聚合物中使用的专用牌号。目前 Ciba 公司已推出抗菌 HDPE 菜板、抗菌墙纸和地板、抗菌玩具专用塑料及抗菌聚丙烯酸类树脂、乙酰纤维素等材料。Ciba、Dupont 等公司则已经推出了无机抗菌剂。

1.1.2 国外抗菌性能的简易测定方法

活菌数的测定方法，一般用平皿培养法，但不能在当天得到试验结果，需要2~7天的时间，而防霉评价需要1个月的时间才能得到试验结果。另外，只有专门检测室和专业人员才能担任测试工作。这样给环境检测和食品饮水等抗菌评价带来了极大的困难和麻烦。为了解决快速检测问题，已提出的新的快速检测法，有如下几种：

- ① 微生物菌体的电阻对比法（见4.2节）；
- ② 测定ATP量的生物发光法；
- ③ 膜片-光子测定法；
- ④ CO₂的含量分析活菌数的方法；
- ⑤ 溶水酸性变化法；
- ⑥ 流体中检测荧光法；
- ⑦ 特定细菌的检测法；
- ⑧ 荧光染色法。

最近松下精工株式会社开发微生物检查设备“Bioplorer”荧光染色法仪器。其原理为：用两种染色剂A和B；A能透过细胞膜，可同时染色活菌和死菌；B不能透过细胞膜，只能透过死菌（细胞中有孔洞者为死菌），因此可染色死菌，而不能染色活菌。试剂A和B结合细胞中的DNA及RNA，被光照射时发出不同波长的荧光。死菌、活菌所激发的荧光波长的差别是判别活菌的依据，最后经过图像处理，用软件计测菌数。

标准菌液的验证结果：把大肠菌、黄色葡萄球菌分别涂在标准平皿上，37℃培养18h，培养后的菌种用生理盐水稀释 $k \times 10^n$ （cfu/mL）个菌液，在仪器样品放在过滤网上染色，装好盖子然后进行测试。

另一方面用常用的方法检测，将结果进行对比，相差很小，但对野菜和牛肉的菌数试验对比结果有所差别。